

(D1)

**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM ÜBERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

|   |           |   |
|---|-----------|---|
| <b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b><br><b>C07B 41/00, C07D 301/12, 301/19, B01J 8/04</b>   | <b>A1</b> | <b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/07965</b><br><br><b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 17. Februar 2000 (17.02.00)  |
| <b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/05740<br><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 9. August 1999 (09.08.99)<br><br><b>(30) Prioritätsdaten:</b><br>198 35 907.1      7. August 1998 (07.08.98)      DE<br><br><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).<br><br><b>(72) Erfinder; und</b><br><b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> BASSLER, Peter [DE/DE]; Maria-Mandel-Strasse 18, D-68519 Viernheim (DE). HARDER, Wolfgang [DE/DE]; Bergwaldstrasse 16, D-69469 Weinheim (DE). RESCH, Peter [DE/DE]; Hauptstrasse 57, D-67310 Hettenleidelheim (DE). RIEBER, Norbert [DE/DE]; Liebfrauenstrasse 1c, D-68259 Mannheim (DE). RUPPEL, Wilhelm [DE/DE]; Kalmitstrasse 3a, D-67227 Frankenthal (DE). TELES, Joaquim, Henrique [PT/DE]; Ziegeleistrasse 25a, D-67122 Altrip (DE). WALCH, Andreas [DE/DE]; Roseggerweg 5, D-74193 Schwaigern (DE). WENZEL, Anne [DE/DE]; Mozartstrasse 2c, D-76676 Graben-Neudorf (DE). ZEHNER, Peter [DE/DE]; Erich-Kästner-Strasse 15, D-67071 Ludwigshafen (DE).   |           | <b>(74) Anwalt:</b> ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).<br><br><b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HR, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).<br><br><b>Veröffentlicht</b><br><i>Mit internationalem Recherchenbericht.<br/>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> |
| <b>(54) Title:</b> METHOD FOR REACTING AN ORGANIC COMPOUND WITH A HYDROPEROXIDE<br><br><b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR UMSETZUNG EINER ORGANISCHEN VERBINDUNG MIT EINEM HYDROPEROXID<br><br><b>(57) Abstract</b><br><p>The invention relates to a method for reacting an organic compound with a hydroperoxide, comprising at least the following steps (i) to (iii): (i) reacting the hydroperoxide with the organic compound to obtain a mixture composed of a reacted organic compound and a non-reacted hydroperoxide; (ii) separating the non-reacted hydroperoxide from the mixture resulting in step (i); (iii) reacting the hydroperoxide separated in step (ii) with the organic compound.</p><br><b>(57) Zusammenfassung</b><br><p>Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung mit einem Hydroperoxid, das mindestens die folgenden Stufen (i) bis (iii) umfaßt: (i) Umsetzung des Hydroperoxides mit der organischen Verbindung unter Erhalt einer Mischung, umfassend die umgesetzte organische Verbindung und nicht umgesetztes Hydroperoxid; (ii) Abtrennung des nicht umgesetzten Hydroperoxides aus der aus Stufe (i) resultierenden Mischung; (iii) Umsetzung des abgetrennten Hydroperoxides aus Stufe (ii) mit der organischen Verbindung.</p> |           |   |

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                              |    |                                   |    |   |    |                                |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien                     | ES | Spanien                           | LS | Lesotho   | SI | Slowenien                      |
| AM | Armenien                     | FI | Finnland                          | LT | Litauen   | SK | Slowakei                       |
| AT | Österreich                   | FR | Frankreich                        | LU | Luxemburg                                       | SN | Senegal                        |
| AU | Australien                   | GA | Gabun                             | LV | Lettland  | SZ | Swasiland                      |
| AZ | Aserbaidschan                | GB | Vereinigtes Königreich            | MC | Monaco  | TD | Tschad                         |
| BA | Bosnien-Herzegowina          | GE | Georgien                          | MD | Republik Moldau                                 | TG | Togo                           |
| BB | Barbados                     | GH | Ghana                             | MG | Madagaskar                                      | TJ | Tadschikistan                  |
| BE | Belgien                      | GN | Guinea                            | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan                   |
| BF | Burkina Faso                 | GR | Griechenland                      | ML | Mali  | TR | Türkei                         |
| BG | Bulgarien                    | HU | Ungarn                            | MN | Mongolei  | TT | Trinidad und Tobago            |
| BJ | Benin                        | IE | Irland                            | MR | Mauretanien                                     | UA | Ukraine                        |
| BR | Brasilien                    | IL | Israel                            | MW | Malawi  | UG | Uganda                         |
| BY | Belarus                      | IS | Island                            | MX | Mexiko  | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada                       | IT | Italien                           | NE | Niger   | UZ | Usbekistan                     |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan                             | NL | Niederlande                                     | VN | Vietnam                        |
| CG | Kongo                        | KE | Kenia                             | NO | Norwegen  | YU | Jugoslawien                    |
| CH | Schweiz                      | KG | Kirgisistan                       | NZ | Neuseeland                                      | ZW | Zimbabwe                       |
| CI | Côte d'Ivoire                | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen   |    |                                |
| CM | Kamerun                      | KR | Republik Korea                    | PT | Portugal  |    |                                |
| CN | China                        | KZ | Kasachstan                        | RO | Rumänien  |    |                                |
| CU | Kuba                         | LC | St. Lucia                         | RU | Russische Föderation                            |    |                                |
| CZ | Tschechische Republik        | LI | Liechtenstein                     | SD | Sudan   |    |                                |
| DE | Deutschland                  | LK | Sri Lanka                         | SE | Schweden  |    |                                |
| DK | Dänemark                     | LR | Liberia                           | SG | Singapur  |    |                                |
| EE | Estland                      |    |                                   |    |   |    |                                |

---

## Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung mit einem Hydroperoxid

---

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung mit einem Hydroperoxid, wobei im Laufe des Verfahrens Hydroperoxid  
10 abgetrennt wird und erneut mit der organischen Verbindung umgesetzt wird. Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung eine Vorrichtung zur Umsetzung einer organischen Verbindung mit einem Hydroperoxid.

Umsetzungen von organischen Verbindungen mit Hydroperoxiden, d.h. mit  
15 Verbindungen der allgemeinen Formel ROOH, werden in den gängigen Verfahren des Standes der Technik im Regelfall einstufig durchgeführt.

Der Begriff „einstufig“ bezieht sich in diesem Zusammenhang auf das Hydroperoxid-Edukt und bedeutet, daß während des gesamten Verfahrens nur in  
20 einem einzigen Schritt Hydroperoxid der umzusetzenden organischen Verbindung zugegeben wird.

Die US-A-5,262,550 beschreibt beispielsweise ein Verfahren zur Epoxidierung von Alkenen, in dem in einer Stufe Alken mit Wasserstoffperoxid oder einem  
25 Wasserstoffperoxid-Precursor zum entsprechenden Alkenoxid umgesetzt wird.

Die US-A-4,883,260 offenbart ein Verfahren, in dem Alken mit Wasserstoffperoxid in einer Stufe im Stahlautoklaven bzw. im Glasautoklaven umgesetzt wird.

30 In S.-H. Wang, Process Economics Program, Report 2E, S. 6-1 bis 6-27, SRI International (1994) ist beispielsweise ein Verfahren beschrieben, in dem in einer

Stufe eine ca. 17 Gew.-%ige Ethylbenzolphydroperoxidlösung mit Propen an einem homogenen Mo-Katalysator umgesetzt wird. Insgesamt werden bei diesem Verfahren pro Mol Hydroperoxid 7,2 mol Propen eingesetzt.

- 5 Die gleiche Schrift offenbart auf den Seiten 6-28 bis 6-47 ein Verfahren, in dem in einer Stufe eine ca. 20 Gew.-%ige Ethylbenzolphydroperoxidlösung mit Propen an einem heterogenen Ti/SiO<sub>2</sub>-Katalysator umgesetzt wird, wobei das Alken epoxidiert wird. Pro Mol Hydroperoxid werden hierbei 16,7 mol Propen eingesetzt.
- 10 Ebenfalls in dieser Schrift wird auf den Seiten 5-1 bis 5-21 ein Verfahren offenbart, in dem in einer Stufe eine ca. 40 Gew.-%ige tert-Butylhydroperoxidlösung mit Propen an einem homogenen Mo-Katalysator umgesetzt wird, wobei das Alken epoxidiert wird. Pro Mol Hydroperoxid werden hierbei 3,7 mol Propen eingesetzt.
- 15 Die gleiche Schrift offenbart auf den Seiten 5-22 bis 5-43 ein Verfahren, in dem in zwei direkt aufeinanderfolgenden Stufen eine ca. 72 Gew.-%ige tert-Butylhydroperoxidlösung mit Propen und einem homogenen Mo-Katalysator umgesetzt wird, wobei das Alken epoxidiert wird. Dabei werden pro Mol Hydroperoxid 1,2 Mol Propen eingesetzt.
- 20 Ein Nachteil dieser Verfahren ist darin zu sehen, daß entweder mit einem relativ hohen Überschuß an der umzusetzenden organischen Verbindung oder mit einem sehr konzentrierten Hydroperoxid gearbeitet werden muß, um optimale Selektivitäten zu erreichen.
- 25 Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren bereitzustellen, das es erlaubt, den Überschuß an umzusetzender organischer Verbindung so gering wie möglich zu halten und ein relativ niedrig konzentriertes Hydroperoxid einzusetzen.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung mit einem Hydroperoxid, das mindestens die folgenden Stufen (i) bis (iii) umfaßt:

- 5 (i) Umsetzung des Hydroperoxides mit der organischen Verbindung unter Erhalt einer Mischung, umfassend die umgesetzte organische Verbindung und nicht umgesetztes Hydroperoxid,
- (ii) Abtrennung des nicht umgesetzten Hydroperoxides aus der aus Stufe (i) resultierenden Mischung,
- 10 (iii) Umsetzung des abgetrennten Hydroperoxides aus Stufe (ii) mit der organischen Verbindung.

Demgemäß findet die Umsetzung der organischen Verbindung mit dem Hydroperoxid in mindestens zwei Stufen (i) und (iii) statt. Ebenso ist es im  
15 erfindungsgemäßen Verfahren denkbar, daß die Umsetzung der organischen Verbindung mit dem Hydroperoxid in mehr als zwei Stufen stattfindet. Je nach Anzahl der Stufen, in denen die Umsetzung stattfindet, ist es selbstverständlich im erfindungsgemäßen Verfahren auch denkbar, daß mehr als eine Stufe durchlaufen wird, in der das eingesetzte Hydroperoxid abgetrennt wird.

20

Als Beispiel sei z.B. ein Verfahren genannt, in dem die Umsetzung der organischen Verbindung mit dem Hydroperoxid in den Stufen (i), (iii) und (v), die Abtrennung des Hydroperoxids in den Stufen (ii) und (iv) stattfindet.

25 Im allgemeinen werden im erfindungsgemäßen Verfahren zwei bis fünf Stufen durchlaufen, in denen die organische Verbindung mit dem Hydroperoxid umgesetzt wird. Die vorliegende Erfindung betrifft demgemäß auch ein Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung mit einem Hydroperoxid, das die folgenden Stufen (i) bis (ix) aufweist:

- 30 (i) Umsetzung des Hydroperoxides mit der organischen Verbindung unter Erhalt einer Mischung  $M_1$ ,

- (ii) Abtrennung des Hydroperoxides aus der aus Stufe (i) resultierenden Mischung  $M_I$ ,
- (iii) Umsetzung des abgetrennten Hydroperoxides aus Stufe (ii) mit der organischen Verbindung unter Erhalt einer Mischung  $M_{II}$ ,
- 5 (iv) Abtrennung des Hydroperoxides aus der aus Stufe (iii) resultierenden Mischung  $M_{II}$ ,
- (v) Umsetzung des abgetrennten Hydroperoxides aus Stufe (iv) mit der organischen Verbindung unter Erhalt einer Mischung  $M_{III}$ ,
- 10 (vi) Abtrennung des Hydroperoxides aus der aus Stufe (v) resultierenden Mischung  $M_{III}$ ,
- (vii) Umsetzung des abgetrennten Hydroperoxides aus Stufe (vi) mit der organischen Verbindung unter Erhalt einer Mischung  $M_{IV}$ ,
- (viii) Abtrennung des Hydroperoxides aus der aus Stufe (vii) resultierenden Mischung  $M_{IV}$ ,
- 15 (ix) Umsetzung des abgetrennten Hydroperoxides aus Stufe (viii) mit der organischen Verbindung.

Bevorzugt sind im erfindungsgemäßen Verfahren zwei bis vier Stufen, in denen die organische Verbindung mit Hydroperoxid umgesetzt wird, besonders bevorzugt  
20 zwei bis drei Stufen. Vorzugsweise findet die Umsetzung der organischen Verbindung mit dem Hydroperoxid in zwei Stufen statt.

Die Abtrennung des Hydroperoxids in den oben genannten Abtrennstufen (ii), (iv), (vi) und (viii) kann im erfindungsgemäßen Verfahren nach allen gängigen Verfahren  
25 gemäß dem Stand der Technik durchgeführt werden. Dabei können in unterschiedlichen Abtrennstufen auch unterschiedliche Abtrennmethoden eingesetzt werden.

Vorzugsweise erfolgt die Abtrennung des Hydroperoxides in den Abtrennstufen  
30 destillativ. Je nach den Anforderungen des Verfahrens ist dabei eine Abtrennung in einer oder mehreren Destillationskolonnen möglich. Vorzugsweise wird in einer

Abtrennstufe zur Abtrennung des Hydroperoxides eine Destillationskolonne verwendet.

- Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es denkbar, für jede Stufe, in der das Hydroperoxid abgetrennt wird, eine eigene Abtrennvorrichtung  $A_i$  vorzusehen. Ebenso ist es möglich, bei entsprechender Reaktionsführung und bei mehreren Abtrennstufen die Abtrennungen in einer einzigen Abtrennvorrichtung durchzuführen.
- 10 Sind mehrere Abtrennstufen vorgesehen, ist es auch möglich, durch geeignete Reaktionsführung jeweils zwei oder auch mehr Abtrennstufen in jeweils einer Abtrennvorrichtung durchzuführen. Ganz allgemein ist es demgemäß möglich, für  $n$  Abtrennstufen insgesamt  $m$  Abtrennvorrichtungen vorzusehen, wobei  $1 \leq m \leq n$ .
- 15 Sollte im Anschluß an die letzte Stufe, in der eine Umsetzung der organischen Verbindung mit dem Hydroperoxid stattfindet, noch eine weitere Abtrennung des Hydroperoxids gewünscht sein, beispielsweise, um eventuell restliches Hydroperoxid zu recyceln, so ist dies im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens selbstverständlich ebenfalls möglich.
- 20 Aus der Mischung, die aus einer Umsetzungsstufe, in der die organische Verbindung mit dem Hydroperoxid umgesetzt wird, resultiert, kann im erfindungsgemäßen Verfahren in einer Abtrennvorrichtung neben dem Hydroperoxid auch die umgesetzte organische Verbindung abgetrennt werden.
- 25 Natürlich ist es auch möglich, nach Abtrennung des Hydroperoxids das verbleibende Reaktionsgut in eine weitere, speziell zu diesem Zweck vorgesehene Abtrennvorrichtung zu überführen und dort aus dem Reaktionsgut die umgesetzte organische Verbindung abzutrennen.

In beiden Fällen ist es beispielsweise möglich, die umgesetzte organische Verbindung in den n Abtrennvorrichtungen zu sammeln und nach Beendigung der Umsetzungen der organischen Verbindung mit dem Hydroperoxid abzutrennen.

- 5 Bevorzugt wird die umgesetzte organische Verbindung jedoch in der jeweiligen Abtrennvorrichtung neben dem Hydroperoxid abgetrennt. Bei einer destillativen Abtrennung ist es beispielsweise möglich, die umgesetzte organische Verbindung über Kopf der Mischung zu entnehmen, und im Seitenabzug das Hydroperoxid aus der Mischung abzutrennen.

10

Im erfindungsgemäßen Verfahren ist es natürlich ebenfalls möglich, bei Verwendung einer Destillationsanlage als Abtrenneinrichtung das Hydroperoxid nicht über Seitenabzug, sondern über Sumpf aus der Mischung abzutrennen.

- 15 Erfolgt die Abtrennung des Hydroperoxids und/oder der umgesetzten organischen Verbindung in einer Destillationsanlage, ist es im erfindungsgemäßen Verfahren möglich, eventuell anfallende hochsiedende Komponenten der Mischung, die als Nebenprodukte aus der Umsetzung der organischen Verbindung mit dem Hydroperoxid anfallen, über Sumpf abzutrennen. Dabei ist es auch denkbar,
- 20 beispielsweise durch Zugabe von vorzugsweise gasförmigen, niedrigsiedenden Komponenten, wie z.B. der organischen Verbindung, vorzugsweise Propen, an sich, die Sumpftemperatur zu erniedrigen.

- Beispiele für solche niedrigsiedenden Komponenten sind u.a. Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Methan, Ethan, Propan, Butan, Ethen oder Butene. Ebenso können beispielsweise Stickstoff oder Argon eingesetzt werden.
- 25

- Selbstverständlich ist es im erfindungsgemäßen Verfahren möglich, auch mehrere organische Verbindungen mit dem Hydroperoxid umzusetzen. Ebenso ist es denkbar, zur Umsetzung mehrere Hydroperoxide zu verwenden.
- 30



Werden mehrere organische Verbindungen und/oder mehrere Hydroperoxide miteinander in den jeweiligen Stufen umgesetzt, so können in den Mischungen verschiedenartige Produkte, die aus den Umsetzungen resultieren, vorliegen. Werden diese wiederum in den jeweiligen Abtrennstufen destillativ abgetrennt, kann es notwendig sein, zur Abtrennung mehrerer Destillationskolonnen vorzusehen. Ebenso kann die destillative Abtrennung mehrerer Hydroperoxide aus der Mischung mehrere Destillationskolonnen erforderlich machen.

Die Umsetzung der organischen Verbindung mit dem Hydroperoxid in der Stufe (i) findet in einem dafür geeigneten Reaktor  $R_i$  statt. Als Edukte der Umsetzung werden die umzusetzende organische Verbindung, das Hydroperoxid und, sofern erforderlich, ein oder auch mehrere bei der Umsetzung geeignete und/oder erforderliche Lösungsmittel eingesetzt.

In den Reaktor  $R_i$  fließen also im erfindungsgemäßen Verfahren mindestens die Ströme  $E_i^1$  und  $E_i^2$ . Gegebenenfalls kann beispielsweise ein weiterer Strom  $E_i^3$  in den Reaktor  $R_i$  fließen. Dabei bezeichnet

$E_i^1$  den Strom, der die umzusetzende Verbindung enthält, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren Lösungsmitteln,

$E_i^2$  den Strom, der das Hydroperoxid enthält, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren Lösungsmitteln, und

$E_i^3$  den Strom, der ein oder mehrere Lösungsmittel enthält.

Die einzelnen Ströme  $E_i^j$  werden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens vor dem Zufluß in den Reaktor  $R_i$  vorzugsweise zu einem Strom  $E_i$  vereinigt. Ebenso ist es prinzipiell möglich, die einzelnen Ströme einzeln in den Reaktor  $R_i$  zu leiten. Weiter ist es auch möglich, die einzelnen Ströme, in sinnvollen Kombinationen zusammengeführt, in den Reaktor  $R_i$  zu leiten. Beispielsweise könnten  $E_i^1$  und  $E_i^3$  vor dem Eingang in den Reaktor  $R_i$  zusammengeführt und in den Reaktor  $R_i$  geleitet werden, in den als separater Strom zusätzlich der Strom  $E_i^2$  fließt.

Bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren ein Strom  $E_i$  in den Reaktor  $R_i$  geleitet, der aus der Kombination der Ströme  $E_i^1$ ,  $E_i^2$  und  $E_i^3$  besteht. Dabei ist ein Strom bevorzugt, bei dem die Konzentrationen der einzelnen Komponenten des Stroms so gewählt sind, daß der Strom flüssig und einphasig ist.

5

Bevorzugt werden dabei Hydroperoxidkonzentrationen in  $E_i$  verwendet, die im Bereich von 0,01 bis 10, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 9 Gew.-%, weiter besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 8 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 5 bis 7 Gew.-% liegen.

10

Die Konzentration der umzusetzenden organischen Verbindung wird beispielsweise so gewählt, daß das molare Verhältnis von umzusetzender organischer Verbindung zu Hydroperoxid im Bereich von 0,7 bis 3,0, bevorzugt im Bereich von 0,8 bis 2,7, weiter besonders bevorzugt im Bereich von 0,9 bis 2,3 und insbesondere im Bereich

15

von 1,0 bis 2,0 liegt.

20

Je nach Temperatur, die zur Umsetzung der organischen Verbindung mit dem Hydroperoxid im Reaktor  $R_i$  gewählt wird, kann es im erfindungsgemäßen Verfahren sinnvoll sein, den Strom oder die Ströme vor dem Eingang in den Reaktor  $R_i$  vorzutemperieren.

25

Die Reaktionsbedingungen werden im Reaktor  $R_i$  im erfindungsgemäßen Verfahren so gewählt, daß der Hydroperoxidumsatz im allgemeinen im Bereich von 70 bis 95 %, bevorzugt im Bereich von 80 bis 94,5 %, und insbesondere bevorzugt im Bereich von 85 bis 94 % liegt.

30

Weiter werden Druck  $p_i$ , Temperatur  $T_i$  und Verweilzeit  $\Delta t_i$  des Reaktionsgutes im Reaktor  $R_i$  bevorzugt so gewählt, daß die Mischung  $M_i$ , die aus der Umsetzung resultiert, flüssig und einphasig ist.

Dabei werden Drücke  $p_i$  gewählt, die im allgemeinen im Bereich vom Eigendruck bis 100 bar liegen, bevorzugt im Bereich vom Eigendruck bis 40 bar und besonders bevorzugt im Bereich vom Eigendruck bis 30 bar.

Die Temperaturen  $T_i$  liegen im allgemeinen im Bereich von 0 bis 120 °C, bevorzugt im Bereich von 10 bis 100 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 20 bis 90 °C und besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 80 °C.

Nach der Umsetzung im Reaktor  $R_i$  wird die resultierende Mischung als Strom  $M_i$  der Abtrennvorrichtung  $A_i$  zugeführt. Dort wird, wie oben beschrieben, das Hydroperoxid aus der Mischung abgetrennt.

Erfolgt bei destillativer Abtrennung hierbei auch die Abtrennung von umgesetzter organischer Verbindung, so wird die Destillation im allgemeinen so geführt, daß aus  $M_i$  mindestens 50 %, bevorzugt mindestens 60 %, weiter bevorzugt mindestens 70 %, besonders bevorzugt mindestens 80 % und insbesondere bevorzugt mindestens 90 % der umgesetzten organischen Verbindung abgetrennt werden.

Bevorzugt wird die Abtrennung so geführt, daß eine flüssige Mischung, die das Hydroperoxid enthält, abgetrennt wird. Diese abgetrennte Mischung wird im folgenden mit  $M_i^2$  bezeichnet. Dabei ist es möglich, daß die abgetrennte Mischung, die das Hydroperoxid enthält, zusätzlich zum Hydroperoxid beispielsweise noch geringe Mengen an nicht umgesetzter organischer Verbindung und/oder umgesetzter organischer Verbindung enthält. Ebenso kann die Mischung  $M_i^2$ , die das abgetrennte Hydroperoxid enthält, gegebenenfalls erforderliches Lösungsmittel enthalten, das über den Strom  $E_i^3$  zugesetzt wurde, oder Lösungsmittel, das gegebenenfalls in den Strömen  $E_i^1$  und/oder  $E_i^2$  enthalten war.

Wird in der Abtrennvorrichtung  $A_i$  auch die umgesetzte organische Verbindung abgetrennt, so resultiert aus dieser Abtrennung, aus der bevorzugt eine flüssige Mischung oder eine Flüssigkeit-Gas-Mischung erhalten wird, ein Strom, der im

folgenden mit  $M_i^1$  bezeichnet wird. Dieser enthält im erfindungsgemäßen Verfahren neben der umgesetzten organischen Verbindung gegebenenfalls die nicht umgesetzte organische Verbindung und/oder geringe Mengen an gegebenenfalls erforderlichem Lösungsmittel, das über den Strom  $E_i^3$  zugesetzt wurde, oder Lösungsmittel, das  
5 gegebenenfalls in den Strömen  $E_i^1$  und/oder  $E_i^2$  enthalten war.

Wird, wie oben beschrieben, die Abtrennung in einer Destillationsanlage durchgeführt, und werden über Sumpf hochsiedende Anteile von  $M_i$  abgetrennt, so resultiert aus dieser Abtrennung ein Strom  $M_i^3$ . Solche hochsiedenden Anteile  
10 können beispielsweise Nebenprodukte der Umsetzung in Reaktor  $R_i$  sein, die im Strom  $M_i$  enthalten sind.

Nach dem Durchlauf der Stufen (i) und (ii) wird im erfindungsgemäßen Verfahren das abgetrennte Hydroperoxid in der Stufe (iii) erneut mit der organischen  
15 Verbindung umgesetzt.

Dabei ist es beispielsweise möglich, den Strom  $M_i^2$ , der das Hydroperoxid enthält, in den Reaktor  $R_i$  zurückzuführen und dort mit der organischen Verbindung umzusetzen.  
20

Hierbei sind im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens verschiedene Möglichkeiten der Rückführung von  $M_i^2$  in  $R_i$  denkbar.

Unabhängig davon, wie die Ströme  $E_i^1$  bis  $E_i^3$  in den Reaktor  $R_i$  geführt werden, kann beispielsweise  $M_i^2$  als separater Strom in  $R_i$  geleitet werden. Dabei ist eine  
25 Vorerwärmung, wie oben beschrieben, des Stromes  $M_i^2$  möglich.

Ebenso ist es beispielsweise möglich,  $M_i^2$  dem Strom  $E_i^2$  zuzuführen, bevor der resultierende Strom  $E_i^2 + M_i^2$  in  $R_i$  geleitet wird. Möglich ist ebenso,  $M_i^2$  dem  
30 Strom  $E_i$ , der aus der Kombination aus  $E_i^1$  bis  $E_i^3$  resultiert, oder einem geeigneten,

wie oben beschriebenen Strom zuzumischen, der aus einer geeigneten Kombination aus irgendzwei der Ströme  $E_1^1$  bis  $E_1^3$  resultiert.

Wird eine der Verfahrensweisen gewählt, in der  $M_1^2$  vor dem Zulauf in  $R_1$  einem anderen Strom zugegeben wird, so werden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens die Konzentrationen der Komponenten der entsprechenden Ströme vorzugsweise so eingestellt, daß der resultierende Strom flüssig und einphasig bleibt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren wird der Strom  $M_1^2$  in einen zweiten Reaktor  $R_{II}$  geleitet. Der Strom  $M_1^2$  stellt also, bezogen auf den Reaktor  $R_{II}$ , in Analogie zu den Strömen, die in den Reaktor  $R_1$  fließen, den Strom  $E_{II}^2$  dar. Da im Reaktor  $R_{II}$  im erfindungsgemäßen Verfahren gemäß Stufe (iii) eine erneute Umsetzung des abgetrennten Hydroperoxides mit der umzusetzenden organischen Verbindung stattfindet, ist bezüglich des Reaktors  $R_{II}$  mindestens ein weiterer Strom  $E_{II}^1$  erforderlich. Gegebenenfalls kann beispielsweise auch ein Strom  $E_{II}^3$  erforderlich sein.

Dabei bezeichnet, analog zu den oben beschriebenen Strömen  $E_1^1$  bis  $E_1^3$ ,

$E_{II}^1$  den Strom, der die umzusetzende Verbindung enthält, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren Lösungsmitteln,

$E_{II}^2$  den Strom, der das Hydroperoxid enthält, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren Lösungsmitteln, und

$E_{II}^3$  den Strom, der ein oder mehrere Lösungsmittel enthält.

Ebenfalls analog zu den oben beschriebenen Strömen  $E_1^i$  ist es möglich, die Ströme  $E_{II}^i$  einzeln oder zusammengeführt in geeigneten Kombinationen in den Reaktor  $R_{II}$  zu leiten. Ebenso ist, wie oben beschrieben, eine Vortemperierung der Ströme  $E_{II}^i$  möglich.

Vorzugsweise wird der Strom  $E_{II}^2$  mit einem Strom  $E_{II}^1$  oder einem Strom  $E_{II}^1 + E_{II}^3$  zusammengeführt und der resultierende Strom in  $R_{II}$  geleitet. Die Konzentrationen der Komponenten der Ströme  $E_{II}^1$  bzw.  $E_{II}^3$  werden dabei bevorzugt so gewählt, daß der Strom  $E_{II}$ , der in den Reaktor  $R_{II}$  fließt, flüssig und einphasig ist.

5

Dabei wird die Konzentration der umzusetzenden organischen Verbindung so gewählt, daß das molare Verhältnis von umzusetzender organischer Verbindung zu Hydroperoxid bevorzugt im Bereich von 0,7 bis 10,0, weiter bevorzugt im Bereich von 0,8 bis 8,0, besonders bevorzugt im Bereich von 0,9 bis 6,0 und insbesondere  
10 im Bereich von 1,0 bis 4,0 liegt.

Wie im Reaktor  $R_I$  wird die Umsetzung im Reaktor  $R_{II}$  bei einem Druck  $p_{II}$ , einer Temperatur  $T_{II}$  und einer Verweilzeit  $\Delta t_{II}$  des Reaktionsgutes durchgeführt, daß Hydroperoxidumsätze erzielt werden, die im allgemeinen im Bereich von  $\geq 90\%$ ,  
15 bevorzugt im Bereich von  $\geq 92\%$ , weiter bevorzugt im Bereich  $\geq 95\%$  und besonders bevorzugt im Bereich von 95 bis 99,5% liegen.

Dabei werden Drücke  $p_{II}$  gewählt, die im allgemeinen im Bereich vom Eigendruck bis 100 bar liegen, bevorzugt im Bereich vom Eigendruck bis 40 bar und besonders  
20 bevorzugt im Bereich vom Eigendruck bis 30 bar.

Die Temperaturen  $T_{II}$  liegen im allgemeinen im Bereich von 0 bis 120 °C, bevorzugt im Bereich von 10 bis 100 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 20 bis 90 °C und besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 80 °C.

25

Selbstverständlich ist es im erfindungsgemäßen Verfahren möglich, die Mischung  $M_{II}$ , die aus der Umsetzung im Reaktor  $R_{II}$  resultiert, dem Reaktor  $R_{II}$  zu entnehmen und, wie oben bereits beschrieben, einer Abtrennvorrichtung  $A_{II}$  oder auch der Abtrennvorrichtung  $A_I$  zuzuführen und gegebenenfalls eine dritte Umsetzung  
30 anzuschließen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden jedoch zwei Reaktoren  $R_I$  und  $R_{II}$  sowie eine Abtrennvorrichtung  $A_I$  verwendet. Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Umsetzung in den Stufen (i) und (iii) in zwei getrennten  
5 Reaktoren durchgeführt werden.

Als Reaktoren können selbstverständlich alle denkbaren, für die jeweiligen Reaktionen am besten geeigneten Reaktoren eingesetzt werden. Dabei ist im erfindungsgemäßen Verfahren ein Reaktor nicht auf einen einzelnen Behälter  
10 beschränkt. Vielmehr ist es auch möglich, als beispielsweise Reaktor  $R_I$  oder beispielsweise Reaktor  $R_{II}$  eine Rührkesselskaskade einzusetzen.

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren als Reaktoren Festbettreaktoren verwendet. Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, wie oben  
15 beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Reaktoren für die Umsetzungen Festbettreaktoren verwendet werden. Weiter bevorzugt werden als Festbettreaktoren Festbettrohrreaktoren eingesetzt.

Insbesondere wird im erfindungsgemäßen Verfahren als Reaktor  $R_I$  ein isothermer  
20 Festbettreaktor und als Reaktor  $R_{II}$  ein adiabatischer Festbettreaktor verwendet.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Vorrichtung, umfassend einen isothermen Festbettreaktor (I), eine Abtrenneinrichtung (II) und einen adiabatischen Festbettreaktor (III).  
25

Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung dieser Vorrichtung zur Umsetzung einer organischen Verbindung mit einem Hydroperoxid.

Weiter betrifft die vorliegende Erfindung diese Verwendung, wobei zur Umsetzung  
30 der organischen Verbindung mit dem Hydroperoxid die folgenden Stufen (i) bis (iii) durchlaufen werden:

- (i) Umsetzung des Hydroperoxides mit der organischen Verbindung unter Erhalt einer Mischung, umfassend die umgesetzte organische Verbindung und nicht umgesetztes Hydroperoxid,
- (ii) Abtrennung des nicht umgesetzten Hydroperoxides aus der aus Stufe (i) resultierenden Mischung,
- (iii) Umsetzung des abgetrennten Hydroperoxides aus Stufe (ii) mit der organischen Verbindung.

Als Hydroperoxid können im erfindungsgemäßen Verfahren sämtliche aus dem Stand der Technik bekannten Hydroperoxide, die für die Umsetzung der organischen Verbindung geeignet sind, eingesetzt werden.

Beispiele für solche Hydroperoxide sind etwa tert-Butylhydroperoxid oder Ethylbenzolhydroperoxid, die im oben genannten SRI-Report 2E „Propylene Oxide“ genannt sind. Das tert-Butylhydroperoxid wird hierin hergestellt ausgehend von Isobutan und Sauerstoff. Das Ethylbenzolhydroperoxid wird hergestellt ausgehend von Ethylbenzol und Sauerstoff.

Bevorzugt wird als Hydroperoxid im vorliegenden Verfahren Wasserstoffperoxid eingesetzt. Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Hydroperoxid Wasserstoffperoxid verwendet wird. Bevorzugt wird dabei eine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung verwendet.

Zur Herstellung von Wasserstoffperoxid kann dabei beispielsweise auf das Anthrachinonverfahren zurückgegriffen werden, nach dem praktisch die gesamte Menge des weltweit produzierten Wasserstoffperoxids hergestellt wird. Dieses Verfahren beruht auf der katalytischen Hydrierung einer Anthrachinon-Verbindung zur entsprechenden Anthrahydrochinon-Verbindung, nachfolgender Umsetzung derselben mit Sauerstoff unter Bildung von Wasserstoffperoxid und anschließender Abtrennung des gebildeten Wasserstoffperoxids durch Extraktion. Der



Katalysezyklus wird durch erneute Hydrierung der rückgebildeten Anthrachinon-Verbindung geschlossen.

Einen Überblick über das Anthrachinonverfahren gibt „Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry“, 5. Auflage, Band 13, Seiten 447 bis 456.

Ebenso ist es denkbar, zur Wasserstoffperoxidgewinnung Schwefelsäure durch anodische Oxidation unter gleichzeitiger kathodischer Wasserstoffentwicklung in Peroxodischwefelsäure zu überführen. Die Hydrolyse der Peroxodischwefelsäure führt dann auf dem Weg über Peroxoschwefelsäure zu Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure, die damit zurückgewonnen wird.

Möglich ist selbstverständlich auch die Darstellung von Wasserstoffperoxid aus den Elementen.

In den einzelnen Reaktoren ist eine Reaktionsführung dergestalt denkbar, daß bei entsprechender Wahl der organischen Verbindung die Umsetzung derselben mit dem Hydroperoxid bei den gegebenen Druck- und Temperaturverhältnissen ohne Zusatz von Katalysatoren erfolgt.

Bevorzugt wird jedoch eine Verfahrensweise, bei der zur größeren Effizienz der Umsetzung ein oder mehrere geeignete Katalysatoren zugesetzt werden, wobei wiederum heterogene Katalysatoren bevorzugt eingesetzt werden. Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die organische Verbindung bei der Umsetzung mit einem heterogenen Katalysator in Kontakt gebracht wird.

Dabei sind prinzipiell alle heterogenen Katalysatoren denkbar, die für die jeweilige Umsetzung geeignet sind. Bevorzugt werden dabei Katalysatoren verwendet, die ein poröses oxidisches Material wie z.B. ein Zeolith umfassen. Vorzugsweise werden Katalysatoren eingesetzt, die als poröses oxidisches Material ein Titan-, Vanadium-, Chrom-, Niob- oder Zirkoniumhaltigen Zeolith umfassen.

Dabei sind im einzelnen Titan-, Vanadium-, Chrom-, Niob-, Zirkoniumhaltige Zeolithe mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenografischer Zuordnung zur BEA-, MOR-, TON-, MTW-, FER-, MFI-, MEL-, CHA-, ERI-,  
5 RHO-, GIS-, BOG-, NON-, EMT-, HEU-, KFI-, FAU-, DDR-, MTT-, RUT-, RTH-, LTL-, MAZ-, GME-, NES-, OFF-, SGT-, EUO-, MFS-, MWW- oder MFI/MEL-Mischstruktur sowie ITQ-4 zu nennen. Denkbar sind für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des UTD-1, CIT-1 oder CIT-5. Als weitere titanhaltige Zeolithe sind solche mit der  
10 Struktur des ZSM-48 oder ZSM-12 zu nennen.

Als besonders bevorzugt sind für das erfindungsgemäße Verfahren Ti-Zeolithe mit MFI-, MEL- oder MFI/MEL-Mischstruktur anzusehen. Als weiter bevorzugt sind im einzelnen die Ti-enthaltenden Zeolith-Katalysatoren, die im allgemeinen als „TS-1“, „TS-2“, „TS-3“ bezeichnet werden, sowie Ti-Zeolithe mit einer zu  $\beta$ -Zeolith  
15 isomorphen Gerüststruktur zu nennen.

Insbesondere bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren ein heterogener Katalysator, der das titanhaltige Silikalit TS-1 umfaßt, verwendet.

20 Dabei ist es im erfindungsgemäßen Verfahren möglich, als Katalysator das poröse oxidische Material an sich zu verwenden. Selbstverständlich ist es jedoch auch möglich, als Katalysator einen Formkörper einzusetzen, der das poröse oxidische Material umfaßt. Dabei können zur Herstellung des Formkörpers, ausgehend von dem porösen oxidischen Material, alle Verfahren gemäß dem Stand der Technik  
25 eingesetzt werden.

Vor, während oder nach dem einen oder mehreren Formgebungsschritten in diesen Verfahren können auf das Katalysatormaterial Edelmetalle in Form geeigneter Edelmetallkomponenten, beispielsweise in Form von wasserlöslichen Salzen  
30 aufgebracht werden. Vorzugsweise wird dieses Verfahren angewendet, um Oxidationskatalysatoren auf der Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaten mit

Zeolithstruktur herzustellen, wobei Katalysatoren erhältlich sind, die einen Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-% an einem oder mehreren Edelmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin, Rhenium, Gold und Silber aufweisen. Derartige Katalysatoren sind beispielsweise in der DE-A 196 23 609.6 beschrieben, die hiermit bzgl. der darin beschriebenen Katalysatoren voll umfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird.

Selbstverständlich können die Formkörper konfektioniert werden. Sämtliche Verfahren zur Zerkleinerung sind dabei denkbar, beispielsweise durch Splittung oder Brechen der Formkörper, ebenso wie weitere chemische Behandlungen, wie beispielsweise vorstehend beschrieben.

Bei Verwendung eines Formkörpers oder auch mehr davon als Katalysator kann dieser im erfindungsgemäßen Verfahren nach erfolgter Deaktivierung durch ein Verfahren regeneriert werden, bei dem die Regenerierung durch gezieltes Abbrennen der für die Deaktivierung verantwortlichen Beläge erfolgt. Dabei wird bevorzugt in einer Inertgasatmosphäre gearbeitet, die genau definierte Mengen an Sauerstoff-liefernden Substanzen enthält. Dieses Regenerierungsverfahren ist in der DE-A 197 23 949.8 beschrieben, die diesbezüglich vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme einbezogen werden.

Unter den Reaktionen, die im erfindungsgemäßen Verfahren möglich sind, seien beispielhaft die folgenden genannt:

25 die Epoxidation von Olefinen wie z.B. die Herstellung von Propenoxid aus Propen und  $H_2O_2$  oder aus Propen und Gemischen, die  $H_2O_2$  in situ liefern;

Hydroxylierungen wie z.B. die Hydroxylierung mono-, bi- oder polycyclischer Aromaten zu mono-, di- oder höher substituierten Hydroxyaromaten, beispielsweise die Umsetzung von Phenol und  $H_2O_2$  oder von Phenol und Gemischen, die  $H_2O_2$  in situ liefern, zu Hydrochinon;

die Oximbildung aus Ketonen unter Anwesenheit von  $H_2O_2$  oder Gemischen, die  $H_2O_2$  in situ liefern, und Ammoniak (Ammonoximierung), beispielsweise die Herstellung von Cyclohexanonoxim aus Cyclohexanon;

5

die Baeyer-Villiger-Oxidation.

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren organische Verbindungen umgesetzt, die mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisen. Demgemäß betrifft  
10 die vorliegende Erfindung ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die organische Verbindung mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweist.

Als Beispiele für solche organischen Verbindungen mit mindestens einer C-C-Doppelbindung seien folgende Alkene genannt:  
15

Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, Butadien, Pentene, Piperylen, Hexene, Hexadiene, Heptene, Octene, Diisobuten, Trimethylpenten, Nonene, Dodecen, Tridecen, Tetra- bis Eicosene, Tri- und Tetrapropen, Polybutadiene, Polyisobutene,  
20 Isoprene, Terpene, Geraniol, Linalool, Linalylacetat, Methylencyclopropan, Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, Cyclohepten, Vinylcyclohexan, Vinyloxiran, Vinylcyclohexen, Styrol, Cycloocten, Cyclooctadien, Vinylnorbornen, Inden, Tetrahydroinden, Methylstyrol, Dicyclopentadien, Divinylbenzol, Cyclododecen, Cyclododecatrien, Stilben, Diphenylbutadien, Vitamin A, Betacarotin, Vinylidenfluorid,  
25 Allylhalogenide, Crotylchlorid, Methallylchlorid, Dichlorbuten, Allylalkohol, Methallylalkohol, Butenole, Butendiole, Cyclopentendiole, Pentenole, Octadienole, Tridecenole, ungesättigte Steroide, Ethoxyethen, Isoeugenol, Anethol, ungesättigte Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Vinylessigsäure, ungesättigte Fettsäuren, wie z.B. Ölsäure, Linolsäure, Palmitinsäure,  
30 natürlich vorkommende Fette und Öle.

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Alkene verwendet, die 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten. Besonders bevorzugt werden Ethen, Propen, und Buten umgesetzt. Insbesondere bevorzugt wird Propen umgesetzt.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, neben der Tatsache, daß ein geringerer Überschuß an umzusetzender organischer Verbindung im Verhältnis zu Hydroperoxid erreicht werden kann, ist darin zu sehen, daß über die Abtrennung von Hydroperoxid und dessen erneute Umsetzung mit der organischen Verbindung ein hoher Gesamtumsatz des Hydroperoxides erzielt werden kann. Gleichzeitig werden Folgereaktionen des Produktes reduziert.

In Figur 1 ist eine bevorzugte Ausführungsform der Apparatur dargestellt. Dabei bezeichnet

- 15  $E_1$  einen Strom, enthaltend beispielsweise flüssiges Propen, wäßrige Wasserstoffperoxidlösung und Methanol,
- $R_1$  einen isothermen Festbettrohrreaktor,
- $M_1$  einen Strom, resultierend aus der Umsetzung in Reaktor  $R_1$ ,
- $A_1$  eine Destillationskolonne zur Abtrennung über Kopf, über Seitenabzug und
- 20 über Sumpf,
- $M_1^1$  einen Strom, resultierend aus der Abtrennung über Kopf, der vorwiegend Propen, Propenoxid und Methanol umfaßt,
- $M_1^2$  einen Strom, resultierend aus der Abtrennung über Seitenabzug, der vorwiegend Methanol und wäßrige Wasserstoffperoxidlösung umfaßt und der
- 25 in den Reaktor  $R_{II}$  geleitet wird,
- $M_1^3$  einen Strom aus der Abtrennung über Sumpf, der hochsiedende Nebenprodukte, beispielsweise Methoxypropanole und Propantriol, aus der Umsetzung in Reaktor  $R_1$  umfaßt,
- $M_1^4$  einen optionalen Strom, der der Destillationsanlage  $A_1$  zugegeben wird, um
- 30 die Sumpftemperatur niedrig zu halten, beispielsweise gasförmiges Propen,
- $R_{II}$  einen adiabatischen Festbettrohrreaktor,

$E_{II}$  einen Strom, der flüssiges Propen und Methanol umfaßt und in den Reaktor  $R_{II}$  geleitet wird,

$M_{II}$  einen Strom aus Reaktor  $R_{II}$ , der Propen, Propenoxid und Methanol umfaßt.

- 5 In Figur 2 ist eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Apparatur dargestellt.  
Dabei bezeichnet

$E_I$  einen Strom, enthaltend beispielsweise flüssiges Propen, wäßrige Wasserstoffperoxidlösung und Methanol,

- 10  $R_I$  einen isothermen Festbettrohrreaktor,

$M_I$  einen Strom, resultierend aus der Umsetzung in Reaktor  $R_I$ ,

$A_I$  eine Destillationskolonne zur Abtrennung über Kopf und über Sumpf,

$M_I^1$  einen Strom, resultierend aus der Abtrennung über Kopf, der vorwiegend Propen, Propenoxid und Methanol umfaßt,

- 15  $M_I^2$  einen Strom, resultierend aus der Abtrennung über Sumpf, der vorwiegend Wasserstoffperoxid, Wasser, Methanol und hochsiedende Nebenprodukte umfaßt und der in den Reaktor  $R_{II}$  geleitet wird,

$R_{II}$  einen adiabatischen Festbettrohrreaktor,

$E_{II}$  einen Strom, der flüssiges Propen und Methanol umfaßt und in den Reaktor  $R_{II}$  geleitet wird,

20

$M_{II}$  einen Strom aus Reaktor  $R_{II}$ , der Propen, Propenoxid und Methanol umfaßt.

### Beispiele

- 25 *Beispiel 1: Zweistufige Fahrweise mit Zwischenabtrennung*

Durch einen ersten Rohrreaktor mit ca. 50 ml Reaktionsvolumen, gefüllt mit 23.1 g verstrangtem TS-1, wurden Flüsse von 10,5 g/h Wasserstoffperoxid (ca. 40 Gew.-%), 58 g/h Methanol und 10 g/h Propen bei 40 °C Reaktionstemperatur und 20 bar

- 30 Reaktionsdruck geleitet.

Zur Analyse des Austrags des Rohrreaktors wurde die Reaktionsmischung in einen Sambah-Verdampfer gegen Atmosphärendruck entspannt. Die abgetrennten Leichtsieder wurden online in einem Gaschromatographen analysiert. Der flüssige Reaktionsaustrag wurde gesammelt, gewogen und ebenfalls gaschromatographisch analysiert.

Der erreichte Wasserstoffperoxid-Umsatz betrug 85 %. Die Propenoxid-Selektivität bezüglich Wasserstoffperoxid betrug 95 %.

10 Der Austrag aus dem ersten Reaktor, der Methanol, Wasser, Propenoxid, Nebenprodukte, unumgesetztes Propen und Wasserstoffperoxid enthielt, wurde in eine Kolonne entspannt. Die Kolonne wurde bei Normaldruck betrieben und hatte ca. 15 theoretische Stufen.

15 Bei einer Sumpftemperatur von ca. 69 °C gelang eine Abtrennung des Propenoxids aus der Mischung bis auf < 1 Gew.-%.

Über Kopf gingen hierbei neben Propenoxid das leichter siedende Propen und Teile des Methanols. Am Kopf wurde bei 50 °C in einem Teilkondensator der für die  
20 Trennung in der Kolonne benötigte Rücklauf kondensiert. Das Kopfprodukt wurde gasförmig abgezogen und der Aufarbeitung zugeführt.

Das Sumpfprodukt wurde einem zweiten Rohrreaktor zugeführt.

25 Durch einen zweiten Rohrreaktor mit ca. 50 ml Reaktionsvolumen, gefüllt mit 28 g verstrangtem TS-1, wurden das Sumpfprodukt aus der Zwischenabtrennung und ein Propenstrom von ca. 9 g/h bei 40 °C Reaktionstemperatur und 20 bar Reaktionsdruck geleitet.

Nach Verlassen des Reaktors wurde die Reaktionsmischung in einem Sambah-Verdampfer gegen Atmosphärendruck entspannt. Die abgetrennten Leichtsieder  
30 wurden online in einem Gaschromatographen analysiert. Der flüssige

Reaktionsaustrag wurde gesammelt, gewogen und ebenfalls gaschromatographisch analysiert.

5 Der erreichte Wasserstoffperoxid-Umsatz betrug 96 %. Die Propenoxid-Selektivität bezüglich Wasserstoffperoxid betrug 96 %.

In der Summe betrug der Wasserstoffperoxid-Umsatz 99,4 % und die Propenoxid-Selektivität 95-96 %. Dies ergab eine Propenoxid-Ausbeute bezüglich Wasserstoffperoxid von 94-95 %.

10

*Beispiel 2: Einstufige Fahrweise ohne Zwischenabtrennung*

15 Durch einen Rohrreaktor mit ca. 50 ml Reaktionsvolumen, gefüllt mit 20 g verstrangtem TS-1, wurden Flüsse von 8,3 g/h Wasserstoffperoxid (ca. 40 Gew.-%), 49 g/h Methanol und 7,8 g/h Propen bei 40 °C Reaktionstemperatur und 20 bar Reaktionsdruck geleitet.

20 Nach Verlassen des Reaktors wurde die Reaktionsmischung in einen Sambay-Verdampfer gegen Atmosphärendruck entspannt. Die abgetrennten Leichtsieder wurden online in einem Gaschromatographen analysiert. Der flüssige Reaktionsaustrag wurde gesammelt, gewogen und ebenfalls gaschromatographisch analysiert.

25 Der erreichte Wasserstoffperoxid-Umsatz betrug 98,4 %. Die Propenoxid-Selektivität bezüglich Wasserstoffperoxid betrug 80,3 %. Die Propenoxid-Ausbeute bezüglich Wasserstoffperoxid betrug 79 %.

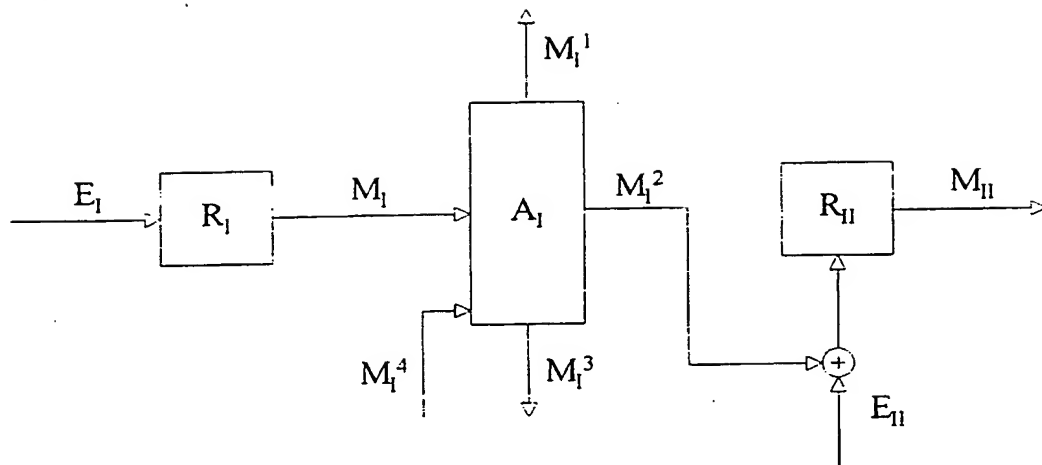


## Patentansprüche

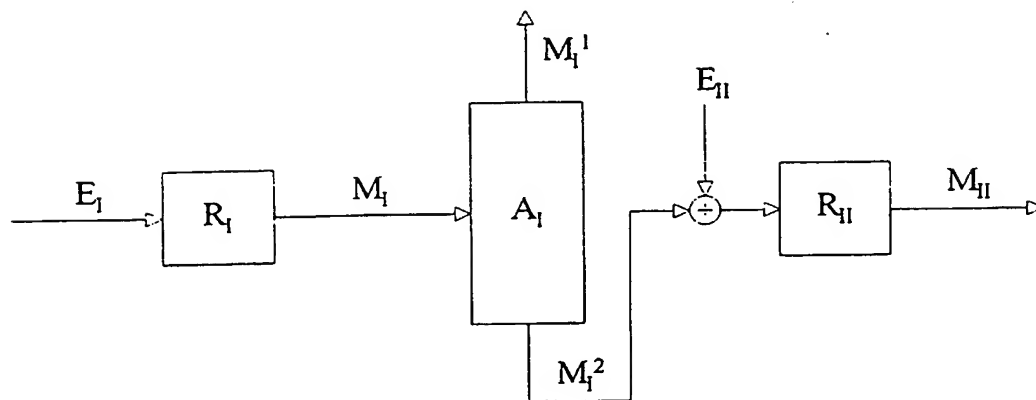
1. Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung mit einem Hydroperoxid, das mindestens die folgenden Stufen (i) bis (iii) umfaßt:
  - (i) Umsetzung des Hydroperoxides mit der organischen Verbindung unter Erhalt einer Mischung, umfassend die umgesetzte organische Verbindung und nicht umgesetztes Hydroperoxid,
  - (ii) Abtrennung des nicht umgesetzten Hydroperoxides aus der aus Stufe (i) resultierenden Mischung,
  - (iii) Umsetzung des abgetrennten Hydroperoxides aus Stufe (ii) mit der organischen Verbindung.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzungen in den Stufen (i) und (iii) in zwei getrennten Reaktoren durchgeführt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Reaktoren für die Umsetzungen Festbettreaktoren verwendet werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Hydroperoxid Wasserstoffperoxid verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung bei der Umsetzung mit einem heterogenen Katalysator in Kontakt gebracht wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der heterogene Katalysator ein titanhaltiges Silicalit umfaßt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweist.

8. Vorrichtung, umfassend einen isothermen Festbettreaktor (I), eine Abtrenneinrichtung (II) und einen adiabatischen Festbettreaktor (III).
- 5 9. Verwendung einer Vorrichtung gemäß Anspruch 8 zur Umsetzung einer organischen Verbindung mit einem Hydroperoxid.
- 10 10. Verwendung nach Anspruch 9, wobei zur Umsetzung der organischen Verbindung mit dem Hydroperoxid die folgenden Stufen (i) bis (iii) durchlaufen werden:
- (i) Umsetzung des Hydroperoxides mit der organischen Verbindung unter Erhalt einer Mischung, umfassend die umgesetzte organische Verbindung und nicht umgesetztes Hydroperoxid,
  - 15 (ii) Abtrennung des nicht umgesetzten Hydroperoxides aus der aus Stufe (i) resultierenden Mischung,
  - (iii) Umsetzung des abgetrennten Hydroperoxides aus Stufe (ii) mit der organischen Verbindung.
- 20 11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Stufe (i) in einem isothermen Festbettreaktor (I), die Abtrennung in Stufe (ii) mittels einer Abtrenneinrichtung (II) und die Umsetzung in Stufe (iii) in einem adiabatischen Festbettreaktor (III) durchgeführt wird.

Figur 1



Figur 2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
**PCT/EP 99/05740**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07B41/00 C07D301/12 C07D301/19 B01J8/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07B C07D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages           | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | EP 0 659 473 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY)<br>28 June 1995 (1995-06-28)<br>the whole document | 1-11                  |
| X          | EP 0 031 537 A (BAYER AG)<br>8 July 1981 (1981-07-08)<br>the whole document                  | 1-11                  |
| X          | US 5 349 072 A (PRESTON K L ET AL)<br>20 September 1994 (1994-09-20)<br>the whole document   | 1-11                  |
| X          | US 5 274 138 A (KEATING K P ET AL)<br>28 December 1993 (1993-12-28)<br>the whole document    | 1-11                  |
|            | -/-  |                       |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 December 1999

Date of mailing of the international search report

11/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Allard, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.  
PCT 99/05740

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | US 4 977 285 A (MARQUIS E T ET AL)<br>11 December 1990 (1990-12-11)<br>the whole document, in particular column 9,<br>lines 19-25                                  | 1-11                  |
| X          | US 5 384 418 A (ZAJACEK J G ET AL)<br>24 January 1995 (1995-01-24)<br>the whole document, in particular column 10,<br>lines 2-4                                    | 1-11                  |
| X          | US 5 374 747 A (SAXTON R J ET AL)<br>20 December 1994 (1994-12-20)<br>the whole document, in particular column 8,<br>lines 44-46                                   | 1-11                  |
| X          | US 5 463 090 A (RODRIGUEZ C L ET AL)<br>31 October 1995 (1995-10-31)<br>the whole document, in particular column 8,<br>lines 18-20                                 | 1-11                  |
| X          | EP 0 568 336 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY<br>INC.) 3 November 1993 (1993-11-03)<br>cited in the application<br>the whole document, in particular page 6.<br>Line 15 | 1-11                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05740

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)  | Publication<br>date  |
|---|---|---------------------|---|--|
| EP 659473                                 | A | 28-06-1995          | US 5466836 A<br>AT 171394 T<br>CA 2137310 A<br>CN 1109382 A<br>DE 69413507 D<br>DE 69413507 T<br>ES 2121162 T<br>JP 7196639 A<br>US 5468885 A<br>US 5573736 A | 14-11-1995<br>15-10-1998<br>21-06-1995<br>04-10-1995<br>29-10-1998<br>11-02-1999<br>16-11-1998<br>01-08-1995<br>21-11-1995<br>12-11-1996 |
| EP 31537                                  | A | 08-07-1981          | DE 2952755 A<br>AT 3426 T<br>BR 8008494 A<br>DK 551280 A<br>JP 56100774 A   | 02-07-1981<br>15-06-1983<br>14-07-1981<br>30-06-1981<br>12-08-1981   |
| US 5349072                                | A | 20-09-1994          | CA 2127415 A<br>DE 69417298 D<br>DE 69417298 T<br>EP 0633255 A<br>JP 7252244 A  | 07-01-1995<br>29-04-1999<br>15-07-1999<br>11-01-1995<br>03-10-1995   |
| US 5274138                                | A | 28-12-1993          | CA 2101006 A<br>DE 69400645 D<br>DE 69400645 T<br>EP 0608093 A<br>JP 6247952 A  | 22-07-1994<br>14-11-1996<br>13-02-1997<br>27-07-1994<br>06-09-1994   |
| US 4977285                                | A | 11-12-1990          | CA 2026939 A<br>DE 69022373 D<br>DE 69022373 T<br>EP 0431841 A<br>ES 2078952 T<br>JP 2825669 B<br>JP 6065122 A  | 09-06-1991<br>19-10-1995<br>14-03-1996<br>12-06-1991<br>01-01-1996<br>18-11-1998<br>08-03-1994   |
| US 5384418                                | A | 24-01-1995          | CA 2137048 A<br>CN 1109883 A<br>EP 0677518 A<br>JP 7206836 A<br>SG 45316 A  | 26-07-1995<br>11-10-1995<br>18-10-1995<br>08-08-1995<br>16-01-1998   |
| US 5374747                                | A | 20-12-1994          | CA 2138840 A<br>CN 1113454 A<br>EP 0659685 A<br>JP 7242649 A<br>SG 50357 A<br>US 5453511 A<br>US 5621122 A<br>US 5527520 A<br>US 5684170 A<br>US 5695736 A    | 24-06-1995<br>20-12-1995<br>28-06-1995<br>19-09-1995<br>20-07-1998<br>26-09-1995<br>15-04-1997<br>18-06-1996<br>04-11-1997<br>09-12-1997 |
| US 5463090                                | A | 31-10-1995          | AT 179396 T<br>DE 69509339 D<br>DE 69509339 T<br>EP 0709339 A   | 15-05-1999<br>02-06-1999<br>02-09-1999<br>01-05-1996   |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/99/05740

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 5463090 A                              |                     | ES 2130540 T               | 01-07-1999          |
| EP 568336 A                               | 03-11-1993          | US 5262550 A               | 16-11-1993          |
|   |                     | AT 129708 T                | 15-11-1995          |
|   |                     | DE 69300720 D              | 07-12-1995          |
|   |                     | DE 69300720 T              | 11-04-1996          |
|   |                     | ES 2079236 T               | 01-01-1996          |
|   |                     | JP 6009592 A               | 18-01-1994          |

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

### Internationales Alterszeichen

**PCT/EP 99/05740**

## A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07B41/00 C07D301/12 C07D301/19 B01J8/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestarbeitslohn (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07B C07D B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

### C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X          | EP 0 659 473 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY)<br>28. Juni 1995 (1995-06-28)<br>das ganze Dokument      | 1-11               |
| X          | EP 0 031 537 A (BAYER AG)<br>8. Juli 1981 (1981-07-08)<br>das ganze Dokument                       | 1-11               |
| X          | US 5 349 072 A (PRESTON K L ET AL)<br>20. September 1994 (1994-09-20)<br>das ganze Dokument        | 1-11               |
| X          | US 5 274 138 A (KEATING K P ET AL)<br>28. Dezember 1993 (1993-12-28)<br>das ganze Dokument         | 1-11               |
|            | -/-  |                    |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒

**Siehe Anhang Patentfamilie**

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

2. Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

**"O"** Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

**T<sup>a</sup>** Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T<sup>3</sup> Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\* & Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

**Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche**

**20. Dezember 1999**

Abgeschlossen am 1. April 1994

11/01/2000

**Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde**  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

**Allard, M**



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X          | US 4 977 285 A (MARQUIS E T ET AL)<br>11. Dezember 1990 (1990-12-11)<br>das ganze Dokument, insbesondere Spalte 9,<br>Zeilen 19-25                                   | 1-11               |
| X          | US 5 384 418 A (ZAJACEK J G ET AL)<br>24. Januar 1995 (1995-01-24)<br>das ganze Dokument, insbesondere Spalte<br>10, Zeilen 2-4                                      | 1-11               |
| X          | US 5 374 747 A (SAXTON R J ET AL)<br>20. Dezember 1994 (1994-12-20)<br>das ganze Dokument, insbesondere Spalte 8,<br>Zeilen 44-46                                    | 1-11               |
| X          | US 5 463 090 A (RODRIGUEZ C L ET AL)<br>31. Oktober 1995 (1995-10-31)<br>das ganze Dokument, insbesondere Spalte 8,<br>Zeilen 18-20                                  | 1-11               |
| X          | EP 0 568 336 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY<br>INC.) 3. November 1993 (1993-11-03)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument, insbesondere Seite 6,<br>Zeile 15 | 1-11               |

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05740

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 659473 A  | 28-06-1995                    | US 5466836 A                      | 14-11-1995                    |
|  |                               | AT 171394 T                       | 15-10-1998                    |
|  |                               | CA 2137310 A                      | 21-06-1995                    |
|  |                               | CN 1109382 A                      | 04-10-1995                    |
|  |                               | DE 69413507 D                     | 29-10-1998                    |
|  |                               | DE 69413507 T                     | 11-02-1999                    |
|  |                               | ES 2121162 T                      | 16-11-1998                    |
|  |                               | JP 7196639 A                      | 01-08-1995                    |
|  |                               | US 5468885 A                      | 21-11-1995                    |
|  |                               | US 5573736 A                      | 12-11-1996                    |
| EP 31537 A   | 08-07-1981                    | DE 2952755 A                      | 02-07-1981                    |
|  |                               | AT 3426 T                         | 15-06-1983                    |
|  |                               | BR 8008494 A                      | 14-07-1981                    |
|  |                               | DK 551280 A                       | 30-06-1981                    |
|  |                               | JP 56100774 A                     | 12-08-1981                    |
| US 5349072 A                                       | 20-09-1994                    | CA 2127415 A                      | 07-01-1995                    |
|  |                               | DE 69417298 D                     | 29-04-1999                    |
|  |                               | DE 69417298 T                     | 15-07-1999                    |
|  |                               | EP 0633255 A                      | 11-01-1995                    |
|  |                               | JP 7252244 A                      | 03-10-1995                    |
| US 5274138 A                                       | 28-12-1993                    | CA 2101006 A                      | 22-07-1994                    |
|  |                               | DE 69400645 D                     | 14-11-1996                    |
|  |                               | DE 69400645 T                     | 13-02-1997                    |
|  |                               | EP 0608093 A                      | 27-07-1994                    |
|  |                               | JP 6247952 A                      | 06-09-1994                    |
| US 4977285 A                                       | 11-12-1990                    | CA 2026939 A                      | 09-06-1991                    |
|  |                               | DE 69022373 D                     | 19-10-1995                    |
|  |                               | DE 69022373 T                     | 14-03-1996                    |
|  |                               | EP 0431841 A                      | 12-06-1991                    |
|  |                               | ES 2078952 T                      | 01-01-1996                    |
|  |                               | JP 2825669 B                      | 18-11-1998                    |
|  |                               | JP 6065122 A                      | 08-03-1994                    |
| US 5384418 A                                       | 24-01-1995                    | CA 2137048 A                      | 26-07-1995                    |
|  |                               | CN 1109883 A                      | 11-10-1995                    |
|  |                               | EP 0677518 A                      | 18-10-1995                    |
|  |                               | JP 7206836 A                      | 08-08-1995                    |
|  |                               | SG 45316 A                        | 16-01-1998                    |
| US 5374747 A                                       | 20-12-1994                    | CA 2138840 A                      | 24-06-1995                    |
|  |                               | CN 1113454 A                      | 20-12-1995                    |
|  |                               | EP 0659685 A                      | 28-06-1995                    |
|  |                               | JP 7242649 A                      | 19-09-1995                    |
|  |                               | SG 50357 A                        | 20-07-1998                    |
|  |                               | US 5453511 A                      | 26-09-1995                    |
|  |                               | US 5621122 A                      | 15-04-1997                    |
|  |                               | US 5527520 A                      | 18-06-1996                    |
|  |                               | US 5684170 A                      | 04-11-1997                    |
|  |                               | US 5695736 A                      | 09-12-1997                    |
| US 5463090 A                                       | 31-10-1995                    | AT 179396 T                       | 15-05-1999                    |
|  |                               | DE 69509339 D                     | 02-06-1999                    |
|  |                               | DE 69509339 T                     | 02-09-1999                    |
|  |                               | EP 0709339 A                      | 01-05-1996                    |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu dieser Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 9/05740

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |   | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie |            | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|------------|-------------------------------|
| US 5463090   | A |                               | ES                                | 2130540 T  | 01-07-1999                    |
| EP 568336  | A | 03-11-1993                    | US                                | 5262550 A  | 16-11-1993                    |
|  |   |                               | AT                                | 129708 T   | 15-11-1995                    |
|  |   |                               | DE                                | 69300720 D | 07-12-1995                    |
|  |   |                               | DE                                | 69300720 T | 11-04-1996                    |
|  |   |                               | ES                                | 2079236 T  | 01-01-1996                    |
|  |   |                               | JP                                | 6009592 A  | 18-01-1994                    |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**